



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 212 741**

⑫ Número de solicitud: 200300037

⑬ Int. Cl.<sup>7</sup>: **C04B 35/48**  
**C01G 25/02**

DI

⑭

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **23.12.2002**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2004**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**16.07.2004**

⑱ Solicitante/s: **Universitat Politècnica de Catalunya**  
**c/ Jordi Girona, nº 31**  
**08034 Barcelona, ES**

⑲ Inventor/es: **Feder, Adrián y**  
**Anglada, Marc**

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Procedimiento para el desarrollo de materiales de base circona con alta resistencia a la degradación medioambiental.**

㉒ Resumen:

Procedimiento para el desarrollo de materiales de base circona con alta resistencia a la degradación medioambiental.

Consiste en un material de circona tetragonal (Y-TZP) resistente a la transformación de fase en la superficie y por tanto resistente a la degradación provocada por la humedad del medio ambiente a bajas temperaturas (25-500°C). Este material fue obtenido mediante tratamientos térmicos entre 1500-1700°C durante intervalos de tiempo superiores a 30 minutos, en atmósfera de nitrógeno gas o vacío de Y-TZP convencional (circona tetragonal estabilizada con 2.5% molar de  $Y_2O_3$ ) en contacto con polvo fino de AlN uniformemente distribuido en la superficie del material. La reacción química entre la circona superficial y el polvo de AlN entre 1500-1700°C determina la formación de una capa superficial de  $Al_2O_3$  de espesor micrométrico (>1.5 nm) que varía con el tiempo y la temperatura de tratamiento.

ES 2 212 741 A1

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

BEST AVAILABLE COPY

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para el desarrollo de materiales de base circona con alta resistencia a la degradación medioambiental.

## Sector de la técnica

Las Y-TZPs se utilizan sobre todo en aplicaciones estructurales (ej. guías de sistemas de extrusión, componentes para manipulación de fluidos (ejes de bombas), substratos para superconductores, cojinetes etc.) así como en aplicaciones médicas (la más importante siendo las cabezas de bola para prótesis total de cadera). La aplicabilidad de Y-TZP en estos campos ha sido limitada debido a la degradación de la resistencia mecánica con el tiempo de utilización. Esta degradación de resistencia se debe a la activación de la transformación t-m en la superficie debido a la acción sobre todo de la humedad ambiental. El material Y-TZP desarrollado en este invento presenta una capa superficial muy delgada que impide que la transformación t-m ocurra y por tanto evita la degradación de la resistencia mecánica con el tiempo de utilización. Esta es una ventaja que podría ampliar el campo de utilización de Y-TZP como cerámica estructural así como material biomédico.

## Estado de la técnica

Un factor que limita las aplicaciones de las cerámicas de base circona es la fácil activación de la transformación de fase tetragonal-monoclínica (t-m) cuando se ponen en contacto con agua u otros agentes químicos durante largos períodos de tiempo (*T. Masaki, Int. J. High Technology Ceramics*, [2] 85-98, 1986). La transformación t-m se inicia en la superficie del material avanzando lentamente hacia el interior; después de largos intervalos de tiempo aparecen micro y macrofisuras que disminuyen drásticamente la resistencia a flexión (*F.F. Lange y col., J. Am. Ceram. Soc.*, 69 [3] 237-40, 1986). Puesto que la degradación empieza en la superficie, en el presente invento se ha desarrollado un material Y-TZP que está constituido por una capa muy fina de alúmina inerte a cualquier acción corrosiva que el ambiente ejerce sobre la superficie de Y-TZP.

A continuación se explicarán algunas generalidades sobre las cerámicas de base circona. El óxido de zirconio puro ( $ZrO_2$ ) presenta tres formas polimórficas: la monoclínica ( $m-ZrO_2$ ) que es estable a temperatura ambiente, la tetragonal ( $t-ZrO_2$ ) que se forma a partir de  $1170^\circ C$  y la cúbica ( $c-ZrO_2$ ) que se forma a  $2300^\circ C$ . Estas transformaciones son reversibles. La transformación de  $t-ZrO_2$  a  $m-ZrO_2$  viene acompañada por un incremento importante de volumen que limita la aplicación de la circona pura ( $m-ZrO_2$ ) como cerámica estructural. Este inconveniente puede ser suprimido estabilizando las fases t- y  $c-ZrO_2$  a temperatura ambiente (*Garvie y col., Nature*, vol. 258, p. 703, 1975). Esta estabilización se realiza mediante adiciones de óxidos aliovalentes (ej.  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $CeO_2$  etc.) en la celda de la  $ZrO_2$ . Así, en función del tipo y la cantidad de estabilizante añadido se pueden distinguir dos clases principales de cerámicas de base circona: (i) las TZP ("Tetragonal Zirconia Polycrystals") que se obtienen mediante adiciones menores de óxido estabilizante (generalmente entre 2 y 3% molar de  $Y_2O_3$ , cerámicas denominadas como Y-TZP), y (ii) las PSZ ("Partially Stabilized Zirconia"), que se obtienen con adiciones mayores de óxidos estabilizantes (generalmente entre 6 y 10% molar

de  $MgO$  o  $CaO$ , cerámicas denominadas como Mg-PSZ y Ca-PSZ respectivamente). Las TZP presentan una microestructura totalmente tetragonal de tamaño de grano muy fino (alrededor de  $0.5 \mu m$ ) mientras que las PSZ presentan microestructuras formadas por granos  $c-ZrO_2$  dentro de los cuales existen embebidos pequeños precipitados de  $t-ZrO_2$ .

La característica más importante de las cerámicas de base circona es la transformación de fase de  $t-ZrO_2$  a  $m-ZrO_2$  (t-m) que se activa al aplicar una tensión externa (*Green D.J., Hannink R.H.J., Swain M.V., Transformation Toughening of Ceramics. Florida: CRC Press Inc., 1989*). Tal como se ha descrito anteriormente, la transformación t-m viene acompañada por un aumento de volumen (~4%). Si esto ocurre alrededor de una fisura provoca su cierre aumentando la tenacidad de fractura ( $K_{IC}$ ) del material. Por tanto, el aumento de  $K_{IC}$  de una cerámica de base circona depende principalmente de la transformabilidad de la fase  $t-ZrO_2$ . Se ha determinado que existe un tamaño de grano tetragonal por debajo del cual la transformación t-m no ocurre y por encima del cual la transformación t-m se activa de manera espontánea. La determinación del tamaño crítico de grano tetragonal depende principalmente del tipo de estabilizante y de las condiciones de fabricación de la cerámica (*D. Casellas y col., Scripta Mater.*, 45 213-20, 2001).

La transformación de fase t-m se activa también por la presencia de la humedad. La facilidad con que la transformación t-m es activada por la humedad en Y-TZP depende de distintos factores entre los cuales cabe destacar la fuerte influencia del estabilizante, el tamaño de grano tetragonal, la temperatura y la presión del vapor de agua. La transformación t-m se activa con mayor facilidad al disminuir la fracción de estabilizante (ej.  $Y_2O_3$ ) y al aumentar el tamaño de grano tetragonal. También se ha demostrado experimentalmente que el rango de temperaturas en el cual esta transformación de fase es activada por la humedad está comprendido entre temperatura ligeramente superior a ambiente y  $400^\circ C$  y que su intensidad es máxima entre  $200$  y  $300^\circ C$  (*M. Watanabe y col., pp. 391-98 en Advances in Ceramics vol. 12, Science and Technology of Zirconia II, Ed. by N. Claussen, M. Ruhle, A. Heuer, American Ceramic Society, Columbus, Ohio (EE. UU.) 1984*).

Durante los últimos 15 años se han propuesto diversos métodos para evitar que la transformación t-m se active en presencia de humedad y por tanto evitar la degradación de las características mecánicas, sobre todo de la resistencia. Los métodos de modificación superficial son unos de los más eficaces ya que a parte de aumentar la estabilidad de la microestructura superficial de la cerámica, mantienen las características mecánicas en su volumen. Entre los métodos de modificación superficial desarrollados hasta el presente cabe destacar: la nitruración de Y-TZP, deposición química de vapor (CVD), recristalización de la microestructura en la superficie de Y-TZP con el fin de disminuir el tamaño de grano en esta zona. El método similar al utilizado en este invento es la nitruración y por tanto se hará un estudio del estado de arte de este método.

Chung y col. (*J. Am. Ceram. Soc.* 82 [11] 3193-99, 1999) estudiaron por primera vez la modificación superficial de Y-TZP por nitruración. La nitruración de Y-TZP consiste en tratar térmicamente a altas tem-

peraturas el material en contacto con ZrN y en atmósfera de nitrógeno gas. Durante el tratamiento térmico se realiza una difusión de los iones de nitrógeno en la superficie de Y-TZP. El mecanismo de la nitruración consiste en que los iones de nitrógeno sustituyen los iones de oxígeno creando vacantes de oxígeno para la neutralidad de la carga. La creación de estas vacantes de oxígeno llevan a la estabilización de la fase c-ZrO<sub>2</sub> en la superficie aumentando la estabilidad de ésta. El estudio de la estabilización de la fase c-ZrO<sub>2</sub> por el nitrógeno ha sido reportado por primera vez por Claussen y col. (*J. Am. Ceram. Soc.*, 61 [7-8] 369-70, 1978). La nitruración de Y-TZP en contacto con ZrN aunque aumenta la estabilidad superficial del material, el gran aumento del tamaño de grano en la superficie determina una disminución importante de la resistencia mecánica.

Bayer y col. (*Rev. Chico. Min.*, 23, 1986, p.80) estudiaron con detalle las reacciones que tienen lugar en el sistema ZrO<sub>2</sub>-AlN. J. Mukerji (*J. Am. Ceram. Soc.*, 72 [8] 1567-68, 1989) reportó la estabilización de la fase c-ZrO<sub>2</sub> al añadir AlN en la mezcla antes de sinterización. Más tarde Toy y Savrun (*J. Eur. Ceram. Soc.*, 18, 23-29, 1998) reportaron la presencia de una nueva fase en el sistema ZrO<sub>2</sub>-AlN. Según nuestras búsquedas bibliográficas, hasta presente no se ha realizado ningún experimento relacionado con la modificación de la superficie de Y-TZP en contacto con AlN.

#### Descripción de la invención

Se ha desarrollado un material Y-TZP que presenta una capa superficial de alúmina de espesor variable en función de las condiciones de tratamiento realizadas. La ventaja de este material es que la capa superficial de alúmina que presenta lo protege contra cualquier acción corrosiva de la humedad del ambiente que podría disminuir drásticamente sus características mecánicas. El espesor de la capa puede variar con el tiempo y la temperatura de tratamiento entre 1500-1700°C. La microestructura del material debajo de la capa superficial formada puede ser controlada también variando el tiempo y la temperatura de tratamiento. Así se obtiene un aumento del tamaño de grano tetragonal y de esta manera se incrementa la K<sub>1c</sub> mientras que la resistencia mecánica se mantiene constante o, en algunos casos mejora ligeramente.

Para obtener estos tipos de materiales Y-TZP se tienen que realizar tratamientos térmicos en atmósfera de nitrógeno gas o vacío entre 1500-1700°C durante intervalos de tiempo superiores a 30 minutos. El material a tratar tiene que estar en contacto con polvo fino de AlN repartido de manera homogénea sobre la superficie. Entre 1500-1700°C se produce una reacción entre la ZrO<sub>2</sub> de la superficie de Y-TZP y el AlN lo que lleva a la formación de un producto de reacción (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) distribuido homogéneamente sobre la superficie del material tratado. La microestructura en el interior del material no está afectada por la reacción superficial ya que la capa formada impide la difusión de nitrógeno. Esto lleva a la obtención de un material Y-TZP cuya superficie está cubierta por una capa protectora.

Las ventajas más relevantes del material Y-TZP desarrollado son:

- Alta resistencia a la degradación del ambiente debido a la alta estabilidad microestructural de la capa superficial.
- Alta resistencia mecánica (>1 GPa hasta después de 1000 horas de mantenimiento a 250°C).
- Altos valores de tenacidad de fractura (> 6 MPa m<sup>1/2</sup>) y dureza superficial (~12 GPa). Estas características pueden variar de manera sustancial con el tiempo y la temperatura de tratamiento de Y-TZP.
- El método de preparación es muy sencillo y el coste no es elevado.

#### Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra una superficie de fractura del material Y-TZP obtenido mediante un tratamiento térmico a 1650°C durante 2 horas en contacto con polvo de AlN y en atmósfera de nitrógeno gas. Se observa claramente la presencia de la capa de alúmina (marcada con 1) sobre la superficie de la muestra. La capa se distingue del resto del material por su tonalidad oscura debido a su composición química distinta relevada mediante análisis por electrones retrodispersados.

En la figura 2 se representa gráficamente la variación del espesor de capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el tiempo de tratamiento a 1650°C.

En la figura 3 se observa la microestructura debajo de la capa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el material tratado a 1650°C durante 1 hora. Se muestra un aumento importante del tamaño de los granos que forman la microestructura.

#### Descripción de una realización preferida

El material sometido a tratamiento térmico de modificación superficial es una cerámica Y-TZP (estabilizada con 2.5% molar de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). La forma de las muestras elegida para ejecutar los ensayos son discos de 8 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Los discos se cubren en totalidad con polvo fino de AlN (pureza 99.8%, tamaño de partícula 7-10 µm). Las muestras se introducen dentro de un horno tubular de alta temperatura. Por un extremo del tubo se introduce nitrógeno gas (pureza 5 ppm) y por el otro extremo se realiza la eliminación del gas que circula durante el tratamiento. De esta forma se consigue una atmósfera que evita la oxidación del AlN a bajas temperaturas (600°C). Una vez las muestras dentro del horno y asegurada la atmósfera de nitrógeno se procede a aumentar la temperatura con una velocidad de 20°C / minuto hasta 1650°C. El tiempo de mantenimiento a esta temperatura depende de las características del material que se desean obtener. Una vez terminado el proceso de mantenimiento a 1650°C se realiza el enfriamiento con 20°C / minuto hasta la temperatura ambiente. De esta forma se obtienen muestras Y-TZP con la superficie totalmente protegida contra la acción de la humedad ambiental.

Los tratamientos térmicos se pueden realizar de la misma forma descrita anteriormente pero en atmósfera de alto vacío (~10<sup>-1</sup> bares). En este caso el tubo que se utiliza para los tratamientos tiene que estar cerrado a un extremo y en el otro extremo se tiene que instalar una bomba de vacío.

## REIVINDICACIONES

1. Material de base circonita con alta resistencia a la degradación medioambiental **caracterizado** por tener la superficie cubierta con una fina capa de  $Al_2O_3$  depositada como producto de una reacción química entre  $ZrO_2$  y polvo de  $AlN$ .

2. Material de base circonita con alta resistencia a la degradación medioambiental, según reivindicación 1, **caracterizado** por tener una microestructura de ta-

maño de grano tetragonal incrementado que mejora las propiedades mecánicas.

3. Procedimiento para el desarrollo de materiales de base circonita con alta resistencia a la degradación medioambiental, **caracterizado** en que el procedimiento para su obtención consiste en tratar térmicamente el material en contacto con polvo de  $AlN$ , en atmósfera de nitrógeno gas o vacío a temperaturas entre 1500-1700°C durante intervalos de tiempo superiores a 30 minutos.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figuras

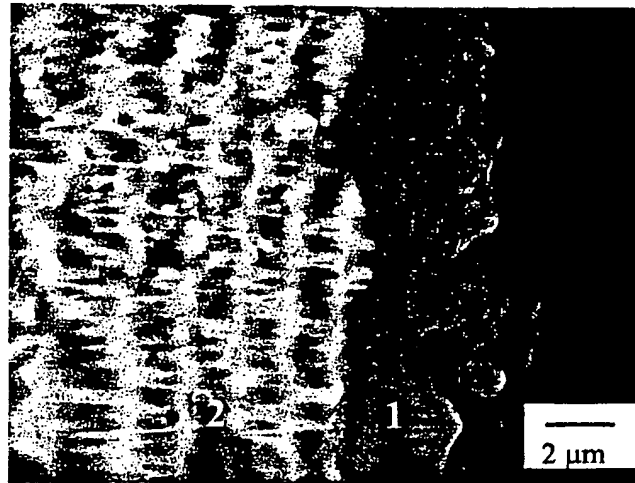


Figura 1

Thickness

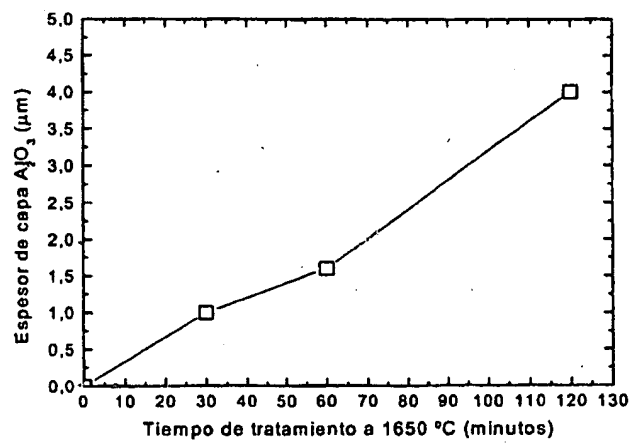


Figura 2

ES 2 212 741 A1

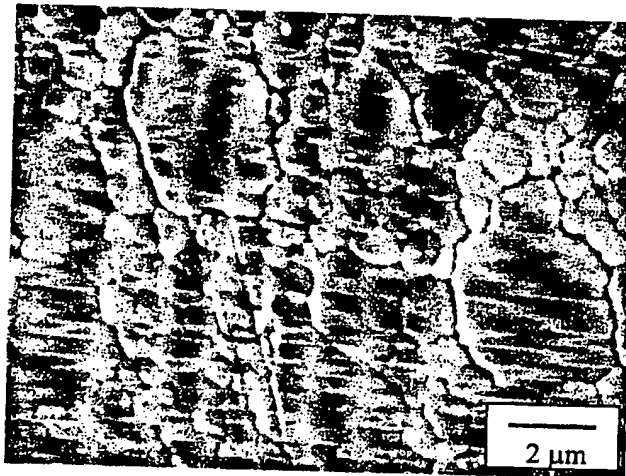


Figura 3

BEST AVAILABLE COPY



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 212 741

⑫ Nº de solicitud: 200300037

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 23.12.2002

⑭ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: C04B 35/48, C01G 25/02

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	VLEUGELS, J. et al. "Mechanical properties of Y2O3/Al2O3-coated Y-TZP ceramics". Journal of the European Ceramic Society. 2002. Vol. 22. Páginas 873-881.	
A	GLASS, S.J. et al. "Mechanical Properties of Infiltrated Alumina-Y-TZP Composites". J. Am. Ceram. Soc. 1996. Vol. 79 Nº 9. Páginas 2227-2236.	
A	US 4851293 A (EGERTON et al.) 25.07.1989	
A	LEE, J.S. et al. "Electrical and microstructural characterization on nitrogen-stabilized zirconia". Solid States Ionics. 20.11.2000. Vol. 136-137. Páginas 39-44.	
A	SÁNCHEZ-HERENCIA, A.J. et al. "Microstructural design in alumina-alumina/zirconia layered composites". Scripta Materialia. 18.12.1997. Vol. 38 Nº 1. Páginas 1-5.	
<b>Categoría de los documentos citados</b> X: de particular relevancia Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría A: refleja el estado de la técnica O: referido a divulgación no escrita P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud		
<b>El presente informe ha sido realizado</b> <input checked="" type="checkbox"/> para todas las reivindicaciones <input type="checkbox"/> para las reivindicaciones nº:		
<b>Fecha de realización del informe</b> 08.06.2004	<b>Examinador</b> V. Balmaseda Valencia	<b>Página</b> 1/1